

FOTODISOCIACION IR DE SiF₄ EN PRESENCIA DE CH₄

A. N. Alcaraz¹, J. Codnia², M. L. Azcárate^{2,3}

¹ Dpto. Física, Facultad Ingeniería, UBA

² Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones CEILAP (CITEFA-CONICET)
Juan Bautista de La Salle 4397 - (B1603ALO) - Villa Martelli - Buenos Aires - Argentina

³ Carrera del investigador CONICET

e-mail : aalcaraz@fi.uba.ar, jcodnia@citefa.gov.ar, lazcarate@citefa.gov.ar

Se estudió la DMFIR de SiF₄ utilizando CH₄ como gas aceptor. Como mecanismo de excitación se utilizó un láser de CO₂ TEA. Las presiones parciales tanto de reactivos y como de productos se midieron por espectrometría FTIR. A partir de estas mediciones se obtuvo la fracción disociada por pulso en función del número de pulsos y de la presión de gas aceptor. Se identificaron los productos de la disociación SiF₃H y SiF₃CH₃. Se propuso un esquema cinético y un modelo.

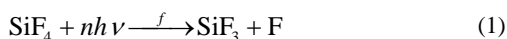
The infrared multiphoton dissociation (IRMPD) of SiF₄ in mixtures with CH₄ was studied using a tunable CO₂ TEA laser. The disappearance of SiF₄, CH₄ and the formation of the products SiF₃H and SiF₃CH₃ were determined by IR spectrometry. The dependence of the SiF₄ fraction dissociated per pulse on the pressure of acceptor gas has been obtained. A kinetic scheme was proposed to explain the experimental results.

I -INTRODUCCION

En los últimos años se ha incrementado el interés en el estudio de las reacciones que involucran moléculas que contienen silicio, esencialmente porque son utilizadas como precursores en procesos tales como deposición química en estado gaseoso de films que contienen silicio¹, síntesis por láser de nanocompuestos Si/C/N², o como removedoras de impurezas en superficies de silicio³. El SiF₄ es una de las moléculas que participa en tales procesos como precursor o como producto de las reacciones.

Esta molécula presenta una banda de absorción infrarroja entre 1000 y 1040 cm⁻¹. El modo de vibración ν_3 de estiramiento antisimétrico Si-F⁴, presenta un pico en 1031,8 cm⁻¹ que es aproximadamente resonante con la línea de emisión 9P(36) de la banda de 9,4 μ m del láser de CO₂.

La disociación multifotónica (DMFIR) de SiF₄ ocurre según la reacción:



donde f es la fracción de moléculas de SiF₄ disociada por pulso.

En trabajos previos^{5,6} se determinó que la DMFIR de esta molécula es muy poco eficiente y que la recombinación entre los radicales SiF₃ y F para regenerar SiF₄ es la principal reacción que sigue a la disociación. En dichos trabajos también se determinó que la adición de H₂ al SiF₄ inhibe la reacción de recombinación al capturar los radicales. El principal producto obtenido en exceso de H₂ fue el SiF₃H.

En el presente trabajo se investigó la disociación multifotónica IR de SiF₄ en mezclas con CH₄. Se obtuvo la fracción disociada por pulso en función del número de pulsos y de la presión de gas aceptor. Se postuló un esquema cinético de reacción y se propuso un modelo.

II- PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias de DMFIR de SiF₄ (Matheson, 99,99%) en presencia de CH₄ (Alphagaz 99 %) se realizaron utilizando una celda de vidrio pyrex, 10 cm de largo y 4 cm de diámetro, con dedo frío, y con ventanas de KCl selladas con araldite. Como fuente de radiación infrarroja para la disociación se utilizó un láser de CO₂ TEA pulsado sintonizable, con energía promedio de 1 J a 1 Hz, 180 ns duración del pulso. Se sintonizó en la línea 9P(36), 1031,5 cm⁻¹, resonante con el modo de vibración ν_3 del SiF₄ en 1031,8 cm⁻¹, y se focalizó en la celda con una lente de Ge de 12,7 cm de distancia focal obteniéndose en el foco un diámetro del haz de 1 mm. La relación entre el volumen de la celda, V_c, y el volumen irradiado, V_i, resultó de V_c/V_i = 500. En todas las experiencias la presión parcial de SiF₄ fue 0,4 Torr. La presión de CH₄ se varió entre 0,01 y 5 Torr.

Las presiones parciales tanto de reactivos como de productos, antes y después de irradiar, se determinaron por espectrometría IR, con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer, System 2000. Dada la escasa disociación del SiF₄ el análisis de los espectros se realizó cada 1000 pulsos de forma tal de observar diferencias significativas tanto en la concentración de producto como la de reactivo

III- RESULTADOS Y DISCUSION

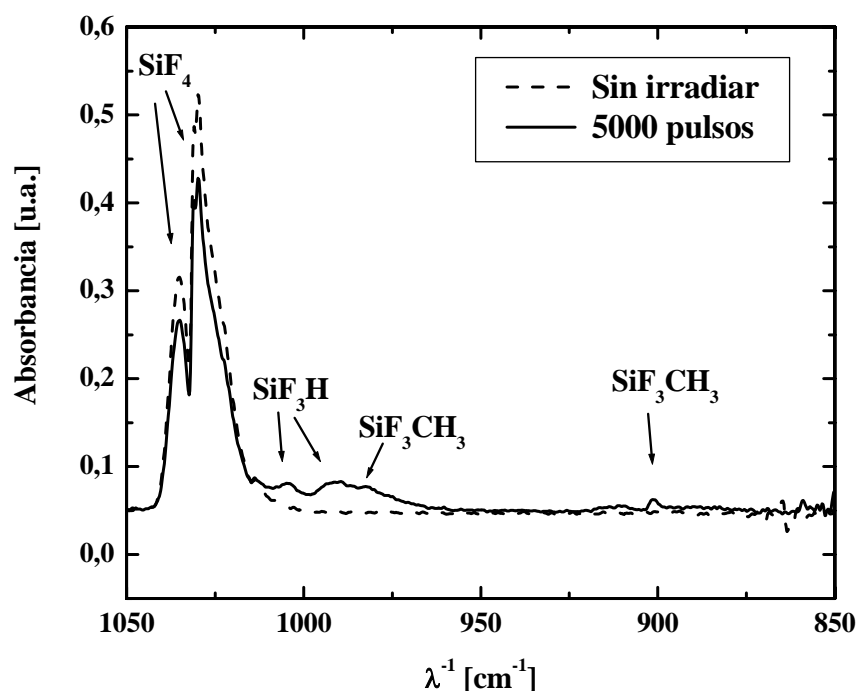


Figura 1. Espectro IR de una mezcla de 0,4 torr de SiF_4 y 1,6 torr de CH_4 sin irradiar e irradiada con 5000 pulsos. Se observa la presencia de los productos SiF_3H y SiF_3CH_3

La Figura 1 muestra un espectro IR de una mezcla típica compuesta por 0,4 Torr de SiF_4 y 1,6 Torr de CH_4 antes y después de la irradiación con 5000 pulsos del láser. En la mezcla irradiada se observa la banda principal del SiF_4 en 1031 cm^{-1} y las bandas de absorción correspondientes a los productos SiF_3H y SiF_3CH_3 . El pico correspondiente al SiF_3CH_3 ^{7,8} se distingue en 900 cm^{-1} . En la región comprendida entre los 975 y 1010 cm^{-1} se observa la superposición de los picos correspondientes al SiF_3H ^{9,10} (999 cm^{-1}) y al SiF_3CH_3 ^{7,8} (982 cm^{-1}).

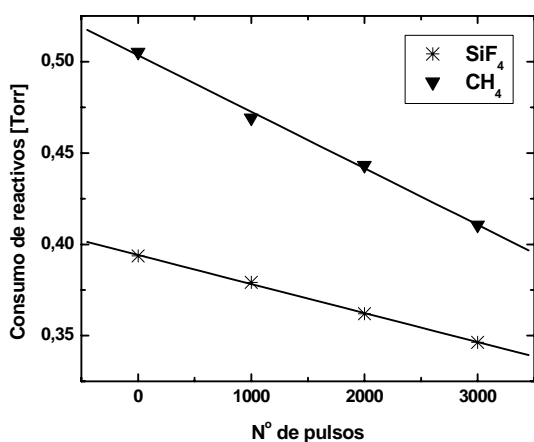


Figura 2. Desaparición de los reactivos, SiF_4 y CH_4 , vs número de pulsos, para 0,5 Torr de CH_4 de presión parcial.

Las Figuras 2 y 3 muestran la desaparición de los reactivos SiF_4 y CH_4 y la aparición de los productos SiF_3H y SiF_3CH_3 en función del número de pulsos, para una presión parcial de 0,5 Torr de CH_4 , respectivamente.

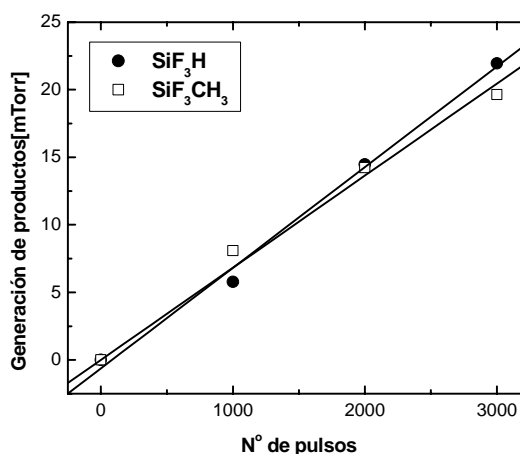


Figura 3. Aparición de los productos, SiF_3H y SiF_3CH_3 , vs número de pulsos, para 0,5 Torr de CH_4 de presión parcial.

En la Figura 4 se muestra la fracción neta disociada por pulso en el volumen irradiado, γ , para distintas presiones de CH_4 . En esta Figura se observan dos regímenes bien diferenciados dependientes de la presión de CH_4 . En el régimen de alta presión, la disminución de γ al aumentar la presión de CH_4 se debe a la

desactivación por colisiones del SiF₄ vibracionalmente excitado. Esto se puede describir a través del siguiente mecanismo:



donde la fracción altamente excitada, f_0 , que podría disociarse se ve reducida por las colisiones con distintos componentes de la mezcla, M, en una cantidad que depende de la presión, de la forma:

$$f = \frac{1}{1 + \frac{[\text{M}]}{b}} f_0 \quad (3.1)$$

$$b = \frac{k_b}{k_a} \quad (3.2)$$

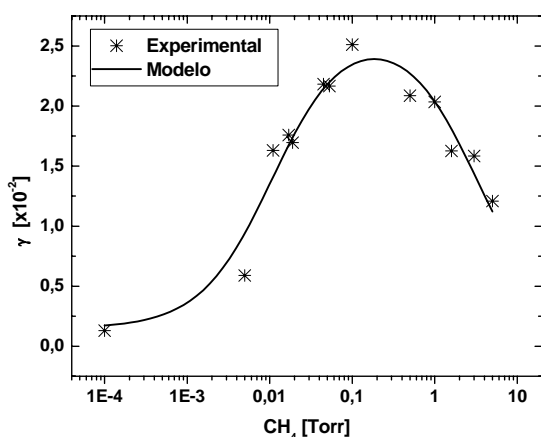
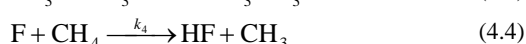
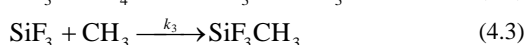
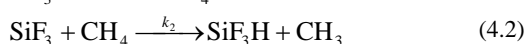


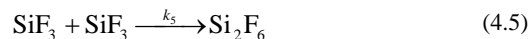
Figura 4: Fracción disociada de SiF₄ por pulso, (γ), vs. presión parcial de CH₄.

En el rango de baja presión, el comportamiento monótono creciente de γ con el aumento de la presión del gas aceptor indica que la regeneración de reactivo es inhibida por la reacción entre el CH₄ y los radicales F y/o SiF₃. Esto se puede describir a través del siguiente mecanismo:



La velocidad de la reacción (4.1), k_1 ($1,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ha sido recientemente publicada⁶. La velocidad de reacción (4.4)¹¹, k_4 , es de $6,35 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La existencia de las reacciones (4.2) y (4.3) se evidencia a través de la aparición de los productos SiF₃H y SiF₃CH₃ como se observa en la Figura 1. Sin embargo no existen, en nuestro conocimiento, datos publicados sobre los valores de estas velocidades de reacción.

En la Figura 4 se observa que para presiones muy bajas de CH₄, en particular en ausencia del mismo, γ no tiende a cero, evidenciando que no todos los radicales se recombinan regenerando el reactivo. Esto indicaría la existencia de otro canal alternativo de consumo de radicales que compite con la reacción de recombinación. Dos posibles sumideros adicionales de radicales serían:



Las velocidades de las reacciones (4.5)⁶ y (4.6)¹³ son $k_5 = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_6 = 6 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

La concentración de SiF₄ luego de $n+1$ pulsos del láser, $[\text{SiF}_4]_{n+1}$, se puede expresar como:

$$[\text{SiF}_4]_{n+1} = [\text{SiF}_4]_n(1 - f) + [\text{SiF}_4]_{reg_n} \quad (5.1)$$

donde el primer término da cuenta de la cantidad de SiF₄ remanente luego del n -ésimo pulso y el segundo la cantidad regenerada vía la reacción (4.1).

La relación lineal entre el SiF₄ consumido y el número de pulsos observada en la Figura 2 indica una proporción constante entre la cantidad regenerada, $[\text{SiF}_4]_{reg_n}$, y la cantidad de SiF₄ remanente luego de n pulsos, $[\text{SiF}_4]_n$. Por lo tanto se tiene que:

$$\frac{[\text{SiF}_4]_{reg_n}}{[\text{SiF}_4]_n} = \frac{[\text{SiF}_4]_{reg}}{[\text{SiF}_4]_0} \quad (5.2)$$

donde $[\text{SiF}_4]_0$ y $[\text{SiF}_4]_{reg}$ representan la concentración inicial de SiF₄ y la cantidad regenerada en el primer pulso, respectivamente.

Por lo tanto, la fracción disociada por pulso, γ , puede expresarse como:

$$\gamma = \frac{[\text{SiF}_4]_n - [\text{SiF}_4]_{n+1}}{[\text{SiF}_4]_n} = f - \frac{[\text{SiF}_4]_{reg}}{[\text{SiF}_4]_0} \quad (5.3)$$

El incremento de γ con la presión de CH₄ se debe a que la reacción de recombinación compite por el consumo de los radicales con la reacción (4.2) o la (4.4). Si $k_4 > k_2$ la competencia es por el consumo de F, entonces se puede realizar la siguiente estimación:

$$\frac{[\text{SiF}_4]_{reg}}{f[\text{SiF}_4]_0} = \frac{k_1 f [\text{SiF}_4]_0}{k_1 f [\text{SiF}_4]_0 + k_4 [\text{CH}_4]} \quad (5.4)$$

si $k_4 < k_2$ la competencia es por el consumo de SiF₃ (reacción (4.2)), luego se tiene que:

$$\frac{[\text{SiF}_4]_{reg}}{f[\text{SiF}_4]_0} = \frac{k_1 f [\text{SiF}_4]_0}{k_1 f [\text{SiF}_4]_0 + k_2 [\text{CH}_4]} \quad (5.5)$$

Dado que el valor de k_2 aún no ha sido determinado, no es posible establecer cuál de las expresiones (5.4) ó (5.5) es la más adecuada para realizar dicha estimación. Para cualquiera de las dos situaciones la ecuación (5.3) se puede escribir como:

$$\frac{[\text{SiF}_4]_{reg}}{f[\text{SiF}_4]_0} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{CH}_4]}{a}} \quad (5.6)$$

donde a es un parámetro que depende de la constante de recombinación k_1 , de f , de $[\text{SiF}_4]_0$ y de la constante k_2 ó de la k_4 .

Las reacciones (4.5) y (4.6), no se tuvieron en cuenta en las estimaciones realizadas ya que en el rango de presiones en el que se trabajó sus velocidades son mucho menores que el valor de la reacción (4.4).

Se puede obtener una buena estimación de a a partir de la concentración de CH_4 crítica, $[\text{CH}_4]_c$, para la cual el valor de γ resulta la mitad de su valor máximo. $[\text{CH}_4]_c$ corresponde a la concentración de CH_4 para la cual las reacciones (4.2) y (4.4) compiten por igual con la (4.1), obteniéndose por lo tanto:

$$\frac{[\text{SiF}_4]_{reg}}{f[\text{SiF}_4]_0} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_c}} \quad (5.7)$$

Con esta estimación, reemplazando en (5.3), la fracción disociada por pulso resulta:

$$\gamma = \frac{f}{1 + \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_c}} \quad (5.8)$$

Incluyendo la dependencia de la presión, ec. (3.1), la expresión de γ resulta:

$$\gamma = \left(\frac{1}{1 + \frac{[\text{CH}_4]_c}{[\text{CH}_4]}} \right) \left(\frac{f_0}{1 + \frac{[\text{CH}_4]}{b}} \right) + f_{min} \quad (6)$$

donde f_0 es la fracción real disociada por pulso. Esta se obtuvo de la extrapolación a presión cero de la expresión (3.1) utilizando los datos de alta presión de CH_4 , obteniéndose un valor del 2,5 %. El valor $f_{min} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ representa la fracción disociada obtenida experimentalmente en ausencia de CH_4 . Los valores experimentales se ajustaron con la expresión aproximada (6) obteniéndose una buena concordancia como se observa en la Figura 4. El valor del parámetro b se obtuvo del ajuste resultando 3,2 Torr, e indica la presión a la cual el valor de la fracción disociada por pulso cae a la mitad debido a la desactivación vibracional por colisiones.

IV- CONCLUSIONES

Se estudió la DMFIR de SiF_4 en una celda estanca en presencia de CH_4 con un láser de CO_2 TEA.

Se observó que el agregado de CH_4 como gas aceptor inhibe la reacción de regeneración del reactivo al captar a los radicales SiF_3 y F.

Se identificaron los productos SiF_3H y SiF_3CH_3 .

Se determinó la dependencia de la fracción disociada por pulso de la presión de metano.

Se postuló un esquema cinético para explicar los resultados experimentales. A partir de dicho esquema se propuso un modelo y se discutió la competencia entre los distintos canales de consumo de los radicales SiF_3 y F. Los datos experimentales se ajustaron al modelo hallándose una buena correlación.

Referencias

1. K.L. Choy. Prog. Mater. Sci. 48, 57 (2003).
2. J.S. Haggerty, W.R. Cannon. Sinterable powders from laser-driven reactions, in: Laser-Induced Chemical Processes, ed. J.I. Steinfeld, Plenum Press, New York, 165 (1981)
3. H.F. Winters, J.W. Coburn, T.J. Chiang. J. Vac. Sci. Technol. B1, 469 (1983)
4. T. Shimanouchi. Tables of Molecular Vibrational Frecuencias, Natl. Bur Stand., Vol. II, 250 (1972)
5. A.N. Alcaraz, J. Codnia, M.L. Azcárate. Anales AFA, Vol. 14, 73 (2002)
6. A.N. Alcaraz, J. Codnia, M.L. Azcárate. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 165/1-3, 209 (2004)
7. C. Newman, S.R. Polo, M.K. Wilson. Spectrochim. Acta 10, 793 (1959)
8. H. Bürger, S. Biedermann, A. Ruoff. Spectrochim. Acta 27 A, 1687 (1971)
9. R.L. Collins, J.R. Nielsen. J. Chem. Phys. Vol. 23, 351 (1955)
10. A.J.F. Clark, J.E. Drake. Spectrochim. Acta 37 A, 391 (1981)
11. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry (2002).
12. B. Wang, C. Fockenberg. J. Phys. Chem. A Vol. 105, 8449 (2001)
13. C.J. Ultee. Chem. Phys. Lett. 46, 366 (1977)